



(11) **EP 4 043 963 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.07.2023 Patentblatt 2023/27

(21) Anmeldenummer: **21156695.5**

(22) Anmeldetag: **11.02.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
G03F 7/031^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
G03F 7/001; C08F 2/44; C08F 2/50; G03F 7/0005; G03F 7/031; G03F 7/105; G03H 2260/12

(54) **VERBESSERTES AUSBLEICHEN**

IMPROVED BLEACHING

BLANCHISSEMENT AMÉLIORÉ

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.08.2022 Patentblatt 2022/33

(73) Patentinhaber: **Xetos AG**
85662 Hohenbrunn (DE)

(72) Erfinder: **KNOCKE, Frank**
85560 Ebersberg (DE)

(74) Vertreter: **Gerauer, Marc Philippé Kraus & Weisert**
Patentanwälte PartGmbB
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
JP-A- 2017 203 908 US-A- 4 565 769
US-A1- 2011 236 803 US-A1- 2018 180 993

- **MAO CHEN ET AL: "Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications", CHEMICAL REVIEWS, Bd. 116, Nr. 17, 15. März 2016 (2016-03-15), Seiten 10167-10211, XP055461291, US ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00671**
- **Fravel: "Comprehensive Heterocyclic Chemistry III (extract)" In: "Comprehensive Heterocyclic Chemistry III (extract)", 1. Januar 2008 (2008-01-01), XP055829296, * Absatz [7.09.7.1] ***
- **Rolf Dessauer: "Photochemistry, History and Commercial Applications of Hexaarylbiimidazoles All About HABIs", , 1. Januar 2006 (2006-01-01), Seiten 1-249, XP055565548, Gefunden im Internet: URL:<https://epdf.pub/photochemistry-history-and-commercial-applications-of-hexaarylbiimidazoles-all-a.html> [gefunden am 2019-03-06]**
- **ZHANG JING ET AL: "A known photoinitiator for a novel technology: 2-(4-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine for near UV or visible LED", POLYMER CHEMISTRY, Bd. 5, Nr. 20, 1. Januar 2014 (2014-01-01), Seiten 6019-6026, XP055829301, ISSN: 1759-9954, DOI: 10.1039/C4PY00770K Gefunden im Internet: URL:<https://pubs.rsc.org/en/content/article/epdf/2014/py/c4py00770k>**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 4 043 963 B1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf UV/VIS photopolymerisierbare Zusammensetzungen und daraus hergestellte Elemente sowie deren Verwendung. Besonders auf Aufzeichnungsmaterialien für optische Elemente mit Brechungsindexmodulation, insbesondere Hologramme.

[0002] Damit photopolymerisierbare Zusammensetzungen mit sichtbarem Licht gehärtet werden können, brauchen sie ein entsprechendes Photoinitiatorsystem, welches die Energie des Lichtes absorbiert, Radikale bildet und die Kettenreaktion der radikalischen Polymerisation einleitet.

10 **[0003]** Solche Systeme sind bekannt und werden z.B. in der Anmeldung DE 69032682 T2 von DuPont, WO 2010091795 A1 von Bayer und in der EP 1779196 B1 von Xetos beschrieben.

[0004] Sie verwenden einen Farbstoff als Sensibilisator und ein Boratsalz als Co-Initiator. Über die Farbe wird eingestellt, für welches Licht das System empfindlich ist. Bevorzugt werden Fluoreszenzfarbstoffe mit der komplementären Farbe der Belichtungswellenlänge verwendet, um die Energie des Lichtes effektiv zu absorbieren. Für ein grünes Licht wird z.B. ein Magenta-, für Rot ein Blau- und für Blau ein Gelbton verwendet. Für die Belichtung mit verschiedenen Wellenlängen sind auch Kombinationen möglich.

15 **[0005]** Um vorteilhaft eine hohe Lichtempfindlichkeit zu erreichen, ist eine ausreichende und deutliche Färbung der photopolymerisierbaren Zusammensetzung notwendig. Allerdings sind für die meisten Anwendungen der belichteten Elementen eine klare, transparente und farblose Schicht wünschenswert. Vorteilhaft ist, dass diese Farbstoffe nicht lichtecht sind und unter UV mehr oder weniger ausbleichen. Doch dies kann je nach Farbstoff einige Zeit und hohe Bestrahlungsstärken in Anspruch nehmen und so bleibt nach der UV-Härtung, die nach der Laserbelichtung stattfindet, meistens eine deutlich wahrnehmbare Restfärbung zurück.

25 **Beschreibung der Erfindung**

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein System bereitzustellen, welches unter UV-Licht schneller und effektiver ausbleicht. Und zwar ohne Qualitätseinbußen und zusätzliche Arbeitsschritte.

30 **[0007]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine photopolymerisierbare Zusammensetzung die durch UV/VIS-Bestrahlung härtbar ist, umfassend:

- a) 80 bis 99,8 Gew.-% eine radikalisch härtbare monomerhaltige Mischung,
- b) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Photoinitiatorsystems, und
- c) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Bleichmittels,

35 wobei die Gesamtmenge von a), b) und c) 100 Gew.-% ergibt und wobei das Bleichmittel unter aktinischer Bestrahlung wirksam ist, und wobei das Photoinitiatorsystem einen Farbstoff und einen Coinitiator enthält, und wobei die Komponente c) Photoinitiatoren enthält und wobei die verwendeten Photoinitiatoren in der Komponente c) unter der Einwirkung von aktinischer Strahlung Benzoyl- und Alkoholradikale erzeugen. Besonders bevorzugt entstehen die bleichenden Substanzen erst durch die aktinische Bestrahlung. "Unter aktinischer Bestrahlung wirksam" kann im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeuten, dass es zu einer Aufhellung kommt.

40 **[0008]** Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung für die Herstellung von Elementen mit einer Brechungsindexmodulation, insbesondere von Hologrammen verwendet. Die Herstellung dieser Elemente erfolgt im allgemeinen, indem eine räumlich oder interferometrisch modulierte Strahlung auf eine Schicht der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die auf einem Träger-Substrat oder einer Kopiervorlage aufgebracht ist, einwirkt. Als Träger-Substrate für die Herstellung der erfindungsgemäßen Elemente können Glas, Kunststoff, insbesondere PET, PP, PMMA, Polycarbonat oder Cellulose-Di- bzw. Triacetat, oder Papier verwendet werden. Bei der Belichtung kann sich die photopolymerisierbare Zusammensetzung z.B. zwischen zwei Glasplatten befinden.

45 **[0009]** Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Element, umfassend ein Hologramm, das so erhältlich ist und durch UV-Strahlung gebleicht wird.

[0010] Vorzugsweise wird ein Herstellungsverfahren verwendet, welches das Element nach der UV/VIS-Belichtung noch einmal mit UV-Licht nachbleicht.

50 **[0011]** Vorzugsweise wird das Element als Folie, Linse, Gitter, Prisma, Spiegel, Strahlteiler, Diffusor, Oberflächenrelief, optischen Schalter oder Sensor genutzt. Und besonders bevorzugt für ein Head-up-Display, eine Verbundglasscheibe, eine Datenbrille, ein Lichtleitsystem, ein Spektrometer, ein Detektionssystem, ein Sicherheitselement oder ein Label verwendet.

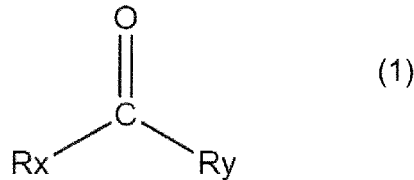
55 **[0012]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bildung eines lichtbeständigen Hologramms in einer photopolymerisierbaren Schicht auf einer Substratoberfläche, umfassend die Einwirkung einer holographischen

Information tragenden, modulierten Strahlung auf eine Schicht der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung.

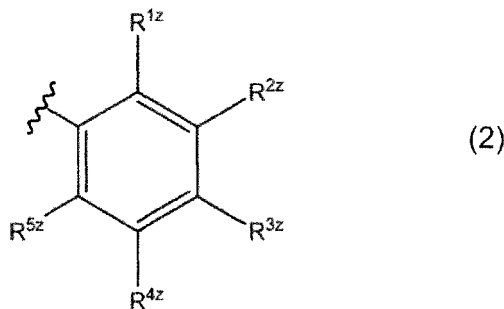
Bleichmittel

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Zerfallsprodukte bestimmter Photoinitiatoren, die bei der aktinischen Bestrahlung entstehen, zu einem besseren und schnelleren Ausbleichen der Farbstoffe beitragen.

[0014] Dabei handelt es sich um Photoinitiatoren, die wie folgt aufgebaut sind. Eine Arylketonverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1),



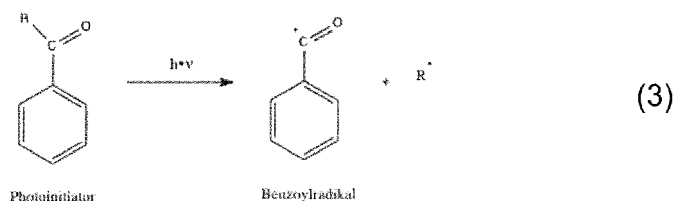
worin R_x und R_y gleich oder verschieden sind und eine gerade oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sind, eine Cycloalkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls substituiert mit einer Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls substituiert mit einer Hydroxylgruppe, einer Alkoxy-carbonylgruppe (deren Alkoxygruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist) und gegebenenfalls substituiert mit einer Hydroxylgruppe, einer Carbamoylgruppe, gegebenenfalls substituiert mit einer Phosphatgruppe, einer Phosphorylgruppe, gegebenenfalls substituiert durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe oder eine kondensierte Acylgruppe, gegebenenfalls substituiert mit einer Hydroxylgruppe, oder eine Gruppe, dargestellt durch die Formel (2);



wobei in der Formel (2) R^{1z} bis R^{5z} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom darstellen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen Atome, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und substituiert mit Halogenatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und substituiert mit Halogenatomen, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Aminogruppe, wobei in der Formel (2) zwei beliebige benachbarte Gruppen von R^{1z} bis R^{5z} gegebenenfalls zusammenbinden, um einen kondensierten Ring zu bilden, der ausgewählt ist aus Naphthalinring, Chinolinring, Isochinolinring, Tetrahydronaphthalinring, Indanring, Tetrahydrochinolinring und Tetrahydroisochinolinring zusammen mit dem Benzolring, an den sie binden, und die Kohlenstoffatome, an die zwei benachbarte Gruppen von R^{1z} bis R^{5z} binden, sind gegebenenfalls mit 1 bis 4 derselben oder verschiedener Substituenten substituiert, ausgewählt aus einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls substituiert mit Halogenatomen, Hydroxylgruppe, Nitrogruppe, Cyanogruppe, Aminogruppe, wobei mindestens eines von R_x und R_y durch die Formel (2) dargestellt wird.

[0015] Bevorzugt werden folgende Photoinitiatoren und Reaktionen.

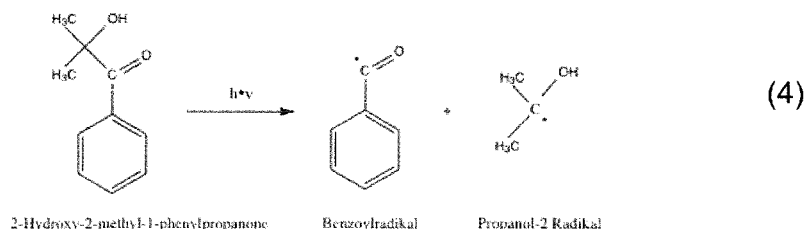
5



10

[0016] Und besonders bevorzugt 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanone.

15



20 **[0017]** Das Bleichmittel c) in der photopolymerisierbaren Zusammensetzung umfasst einen oder mehreren dieser Photoinitiatoren oder deren Zerfallsprodukte oder ein Gemisch dieser Komponenten.

[0018] Der Anteil der geeigneten Photoinitiatoren im Bleichmittel kann mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt besteht das Bleichmittel ausschließlich aus einem oder mehreren geeigneten Photoinitiatoren.

25 **[0019]** Die Zerfallsprodukte sind Benzoylderivate und Alkohole, besonders bevorzugte Zerfallsprodukte sind Benzaldehyd und 2-Propanol.

[0020] Um die gewünschten Zerfallsprodukte zu bekommen, kann auch ein Gemisch aus zwei Photoinitiatoren verwendet werden, wobei unter Bestrahlung der erste Photoinitiator das Benzoylradikal und der zweite Photoinitiator das Alkoholradikal bildet.

30 **[0021]** Besonders bevorzugt ist, dass die bleichenden Substanzen und der Bleicheffekt erst durch aktinische Bestrahlung entstehen. Damit diese Substanzen effektiv wirken können, ist eine entsprechende Dosierung notwendig, die über die sonst übliche empfohlene Menge für Photoinitiatoren liegen kann. Bevorzugt wird ein Anteil von mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 3 Gew.-%.

35 **[0022]** Vorzugsweise werden bei Raumtemperatur flüssige Photoinitiatoren eingesetzt, die gleichzeitig als Lösungsmittel für die Farbstoffe dienen können. Vorzugsweise kann somit die Komponente c) als Bestandteil eines Lösungsmittels für ein Farbstoffkonzentrat verwendet werden.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren bei dem die Komponente c) der erfindungsgemäßen photopolymerisierenden Zusammensetzung als Lösungsmittel oder als Bestandteil eines Lösungsmittels für den Farbstoff verwendet wird.

40 **[0024]** Ebenso werden Photoinitiatoren bevorzugt, die möglichst wenig unter UV-Licht vergilben.

Monomerhaltige Mischung

45 **[0025]** Die radikalisch härtbare monomerhaltige Mischung enthält ethylenisch ungesättigte Monomere die zur radikalischen Additionspolymerisation befähigt sind. Der Anteil beträgt vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%.

[0026] Die monomerhaltige Mischung kann zudem polymere Bindemittel wie z.B. Vinylacetat (DE 69032682 T2), PMMA oder Polyole mit einem Anteil von weniger als 95%, bevorzugt von weniger als 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von weniger als 20 Gew.-% enthalten. Anstatt in einem polymeren Binder können die Monomere auch in einer Polyurethanmatrix eingebettet sein (WO 2008/125229 A1, WO 2012/062655 A2).

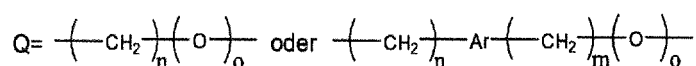
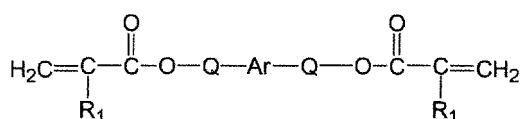
50 **[0027]** Weichmacher und Additive wie Verlaufsmittel und Entlüfter, die die Filmeigenschaften verbessern, können ebenso enthalten sein. Oder andere inerte, nicht vernetzende Komponenten wie z.B. Triglyceride (EP 1 779 196 B1). Die Zutaten der Mischung sind so ausgewählt, dass die photopolymerisierbare Zusammensetzung spätestens unter aktinischer Bestrahlung eine feste Schicht ausbildet. Bevorzugt sorgen die Bestandteile der monomerhaltige Mischung dafür, dass bei einer geeigneten Belichtung der photopolymerisierbaren Zusammensetzung Brechungsunterschiede von mindestens 0,005, bevorzugt von mindestens 0,01 und besonders bevorzugt von mindestens 0,02 entstehen können. Besonders bevorzugt können Brechungsindexmodulationen mit einer Auflösung von über 1000 Linien/mm für die Aufzeichnung von Hologrammen erzeugt werden.

[0028] Die monomerhaltige Mischung bildet im wesentlichen klare und transparente Schichten aus, die bei Raumtemperatur fest sein können. Besonders bevorzugt sind monomerhaltige Mischungen, die in einem Temperaturbereich von 20°C bis 150°C flüssig sind. Die Viskosität sollte bei 20°C mindestens 2000mPa s, bevorzugt 10000mPa s und besonders bevorzugt mindestens 20000mPa s betragen.

[0029] Vorzugsweise enthält die monomerhaltige Mischung mehrfach funktionelle Monomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen. Die monomerhaltige Mischung kann ausschließlich aus einem oder mehreren difunktionellen oder höher funktionellen Monomer bestehen, d.h. die Zusammensetzung kann frei von monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren sein. Bevorzugt beträgt der Gehalt an Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Komponente c) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mehr als 10 Gew.% und besonders bevorzugt mehr als 30 Gew.%.

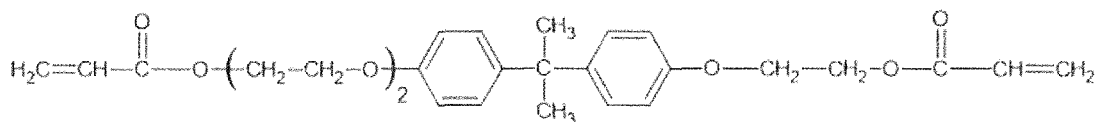
[0030] Die Verwendung von difunktionellen oder höher funktionellen Monomeren führt insbesondere zu einer besonders hohen thermischen und mechanischen Stabilität der hergestellten holographischen Elemente und ist insbesondere bei der Herstellung von Reflexionshologrammen vorteilhaft.

[0031] Bevorzugte Monomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen sind ethoxylierte Bisphenol-A-Diacrylate, insbesondere Verbindungen der folgenden Formel wobei



mit $n, m = 0-12$, vorzugsweise 1-12; $o = 0, 1$; und Ar ein ein- oder mehrkerniger substituierter oder unsubstituierter aromatischer oder heterocyclischer aromatischer Rest und R_1 ein H, Methyl oder Ethyl ist.

[0032] Ein besonders bevorzugtes Monomer ist die Verbindung der folgenden Strukturformel:



[0033] Bevorzugt beträgt die Viskosität des Monomers bzw. des Monomergemisches bei Raumtemperatur mindestens 900 mPa·s.

Photoinitiatorsystem

[0034] Das Photoinitiatorsystem, das die Polymerisation der Monomere bei der Einwirkung aktinischer Strahlung aktiviert, besteht aus einem Photoinitiator oder einem Co-Photoinitiator und einem Farbstoff. Bevorzugt enthält es alle drei genannten Komponenten. Wobei der Photoinitiator von dem eventuell im Bleichmittel verwendeten Photoinitiator abweicht. Besonders bevorzugt enthält das Photoinitiatorsystem bzw. die Komponente b) nur den Co-Photoinitiator und den Farbstoff.

[0035] Der Farbstoff dient als Sensibilisator, der die Energie der Strahlung aus dem nahen UV-, dem sichtbaren oder dem nahen Infrarot-Bereich absorbiert und die Reaktion der Radikalbildung mit Hilfe des Co-Photoinitiators in Gang bringt.

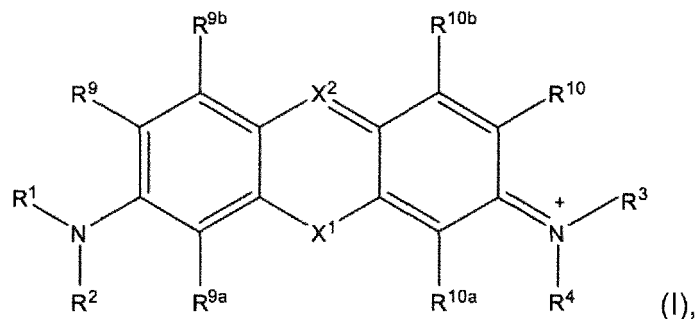
Farbstoff

[0036] Der Farbstoff dient als Sensibilisierungsmittel für den Co-Photoinitiator. Dafür eignet sich z.B. Metylenblau und die in den US-Patenten 3 554 753 A, 3 563 750 A, 3 563 751 A, 3 647 467 A, 3 652 275 A, 4 162 162 A, 4 268 667 A, 4 454 218 A, 4 535 052 A und 4 565 769 A, offenbarten Sensibilisierungsmittel, sowie die in der Anmeldung WO 2012062655 A2 genannten Farbstoffe und Co-Photoinitiatoren, auf die hierin ausdrücklich Bezug genommen wird. Zu den besonders bevorzugten Sensibilisierungsmitteln gehören die folgenden: DBC, d.h., 2,5-Bis[(4-diethylamino-2-methylphenyl)methylen]cyclopentanon; DEAW, d.h., 2,5-Bis[(4-diethylaminophenyl)methylen]cyclopentanon; Dimethoxy-JDI, d.h., 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-2-[(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[*l*,*j*]chinoli-zin-9-yl)methylen]-1H-inden-1-on; und Safranin O, d.h., 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid.

EP 4 043 963 B1

[0037] Vorzugsweise ist der Farbstoff in der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung ein Fluoreszenzfarbstoff, der beispielsweise aus einem kationischen Farbstoff und einem Anion bestehen kann. Dabei kann der kationische Farbstoff durch die Formel F^+ wiedergegeben werden.

[0038] Daher versteht man unter einem kationischen Farbstoffen der Formel F^+ man bevorzugt solche der folgenden Formeln:



worin

X^1 für O, S, N- R^6 oder $CR^{6a}R^{6b}$ steht,

X^2 für N oder C- R^5 steht,

R^5 für Wasserstoff, Cyano, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, einen ggf. durch C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonyl oder NR^7R^8 substituierten C_6 - bis C_{10} -Aryl, einen heterocyclischen Rest oder für C_6 - bis C_{10} -Aryl substituiert mit einer Carboxylgruppe steht,

R^6 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{16} -Alkyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{16} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl oder einen heterocyclischen Rest steht,

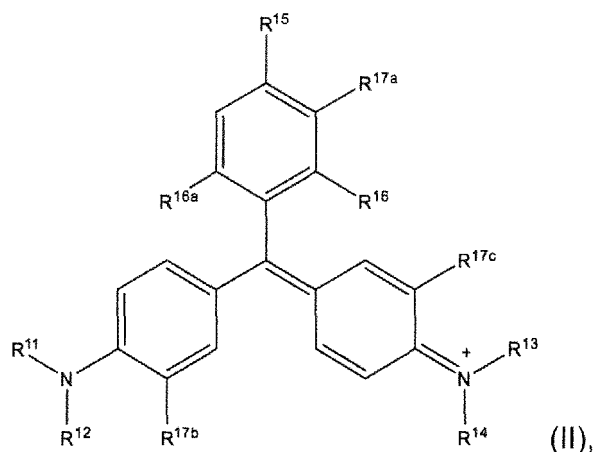
R^{6a} und R^{6b} unabhängig von einander für Methyl, Ethyl oder gemeinsam für eine $-CH_2-CH_2-CH_2-$ oder $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ -Brücke oder für C_6 - bis C_{10} -Aryl substituiert mit einer Carboxylgruppe stehen,

R^1 bis R^4 , R^7 und R^8 unabhängig von einander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{16} -Alkyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{16} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl oder einen heterocyclischen Rest stehen oder

NR^1R^2 , NR^7R^4 und NR^7R^8 unabhängig voneinander für einen fünf- oder sechsgliedrigen, über N angebondenen gesättigten Ring stehen, der zusätzlich ein N oder O enthalten kann und/oder durch nichtionische Reste substituiert sein kann, oder

R^1 bis R^4 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander mit einem zum N-Atom benachbarten C-Atom des Benzolrings eine zwei- oder dreigliedrige Brücke bilden, die ein O oder N enthalten kann und/oder durch nichtionische Reste substituiert sein kann,

R^9 , R^{9a} , R^{9b} , R^{10} , R^{10a} und R^{10b} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder C_1 bis C_4 -Alkyl stehen,

5
10
15

worin

20
25
30
35

R¹⁵ für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder NR¹⁸R¹⁹ steht,

R¹¹ bis R¹⁴, R¹⁸ und R¹⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁ bis C₁₆-Alkyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₆-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl oder einen heterocyclischen Rest stehen oder

NR¹¹R¹², NR¹³R¹⁴ und NR¹⁸R¹⁹ unabhängig voneinander für einen fünf- oder sechsgliedrigen, über N angeordneten gesättigten Ring stehen, der zusätzlich ein N oder O enthalten kann und/oder durch nichtionische Reste substituiert sein kann, oder

R¹²; R^{17b}, R¹³; R^{17c} und R¹⁸; R^{17a} unabhängig voneinander eine zwei- oder dreigliedrige Brücke bilden, die ein O oder N enthalten kann und/oder durch nichtionische Reste substituiert sein kann,

R¹⁶ für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht,

R^{16a} für Wasserstoff, Chlor oder Methyl steht,

R^{17a}, R^{17b} und R^{17c} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy stehen.

[0039] Nichtionische Reste sind C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁- bis C₄-Alkylthio, C₁- bis C₄-Alkanoylamino, Benzoylamino, Mono- oder Di-C₁- bis C₄-Alkylamino.

[0040] Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Aryl- und heterocyclischen Reste können gegebenenfalls weitere Reste wie Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, CO-NH₂, Alkoxy, Trialkylsilyl, Trialkylsiloxy oder Phenyl tragen, die Alkyl- und Alkoxyreste können geradkettig oder verzweigt sein, die Alkylreste können teil- oder perhalogeniert sein, die Alkyl- und Alkoxyreste können ethoxyliert oder propoxyliert oder silyliert sein, benachbarte Alkyl und/ oder Alkoxyreste an Aryl- oder heterocyclischen Resten können gemeinsam eine drei- oder viergliedrige Brücke ausbilden und die heterocyclischen Reste können benzanneliert und/oder quaterniert sein.

[0041] Unter Halogen sind Fluor, Chlor, Brom oder Iod zu verstehen, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom.

[0042] Beispiele für substituierte Alkylreste sind Trifluormethyl, Chlorethyl, Cyanmethyl, Cyanoethyl, Methoxyethyl, Beispiele für verzweigte Alkylreste sind Isopropyl, tert.-Butyl, 2-Butyl, Neopentyl. Beispiele für Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy.

[0043] Bevorzugte gegebenenfalls substituierte C₁- bis C₄-Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, perfluoriertes Methyl, perfluoriertes Ethyl, 2,2-Trifluorethyl, 3,3,3-Trifluorethyl, Perfluorbutyl, Cyanethyl, Methoxyethyl, Chlorethyl.

[0044] Als bevorzugtes Aralkyl kommt beispielsweise Benzyl, Phenethyl oder Phenylpropyl in Frage.

[0045] Beispiele für C₆- bis C₁₀-Aryl sind Phenyl und Naphthyl. Beispiele für substituierte Arylreste sind Toly, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Methoxyphenyl, Nitrophenyl, Cyanophenyl, Dimethylaminophenyl, Diethylaminophenyl.

[0046] Beispiele für Hetarylreste, insbesondere für fünf- oder sechsgliedrige heterocyclische Reste, sind Indolyl, Pyridyl, Chinolyl, Benzthiazolyl. Beispiele für substituierte heterocyclische Reste sind 1,2-Dimethylindol-3-yl, 1-Methyl-2-phenylindol-3-yl.

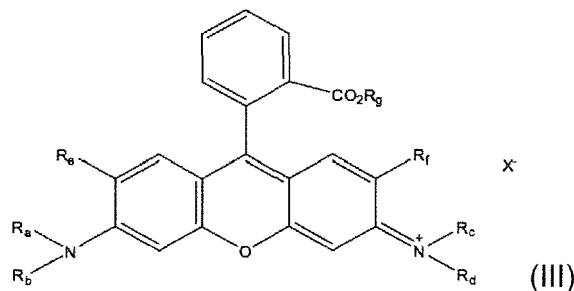
[0047] Anionen für die kationischen Farbstoffen der Formel F⁺ können beispielsweise Anionen von den Halogenen,

Sulfate, Carbonate oder Nitrate sein.

[0048] Besonders geeignete kationische Farbstoffe sind Malachit Grün, Methyleneblau, Safranin O, Rhodamine der Formel III

5

10

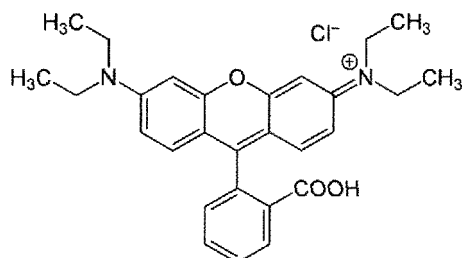


15

worin R_a , R_c , R_c , R_d , R_e , R_f und R_g jeweils H oder eine Alkylgruppe, und X^- steht für Chloridion, Trifluormethansulfonat, Naphthalindisulfonat, para-Toluolsulfonat, Hexafluorophosphat, Perchlorat, meta-Nitrobenzolsulfonat oder meta-Aminobenzolsulfonat, z. B. Rhodamin B, Rhodamin 6 G oder Violamin R, ausserdem Sulforhodamin B oder Sulforhodamin G, wie nachstehend aufgeführt.

20

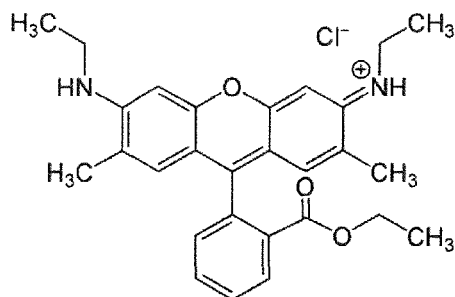
25



Rhodamine B

30

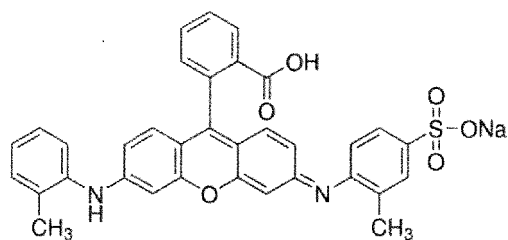
35



Rhodamine 6G

40

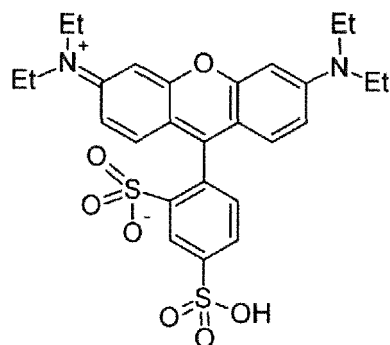
45



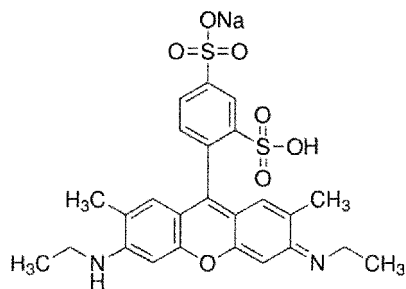
Violamin R

50

55

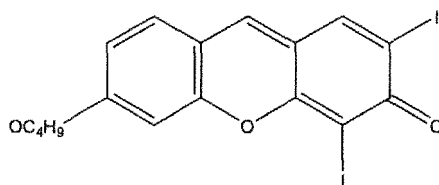


Sulforhodamin B

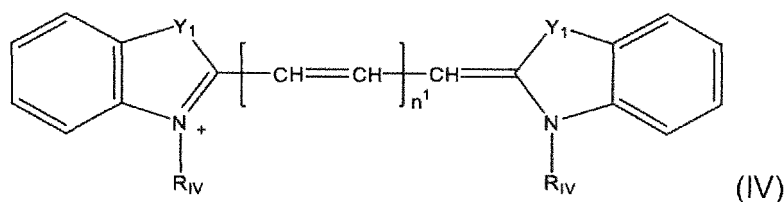


Sulforhodamin G

25 **[0049]** Andere geeignete Farbstoffe sind Fluorone, wie sie z. B. von Neckers et al. in J. Polym. Sci., Part A, Poly. Chem, 1995, 33, 1691-1703 beschrieben sind. Besonders interessant ist



35 **[0050]** Beispiele für weitere geeignete Farbstoffe sind Cyanine der Formel IV



45 worin Riv = Alkyl; $n^1 = 0, 1, 2, 3$ oder 4 und $Y_1 = \text{CH}=\text{CH}, \text{N}-\text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_2, \text{O}, \text{S}$ oder Se bedeutet. Bevorzugt sind Cyanine, worin Y_1 in Formel IV $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ oder S ist.

50 **[0051]** Vorzugsweise ist der Farbstoff in der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acriflavinen, Diaminoacridinen, Rhodamin B, Safranin-O, Diethylsafranin und Methyleneblau.

Photoinitiator

55 **[0052]** Vorzugsweise enthält das Photoinitiatorsystem bzw. die Komponente b) der photopolymerisierbaren Zusammensetzung einen Photoinitiator.

[0053] Vorzugsweise kann der Photoinitiator in der erfindungsgemäßen photopolymersierbaren Zusammensetzung bei einer Bestrahlung mit einer Wellenlänge zwischen 100 nm und 480 nm , bevorzugt zwischen 150 nm und 460 nm und besonders bevorzugt zwischen 200 nm und 380 nm Radikale bilden.

[0054] Radikalbildende Polymerisationsinitiatoren sind bekannt, vgl. z.B. Timpe, H.J. und S. Neuenfeld, "Dyes in photoinitiator systems", Kontakte (1990), Seiten 28-35 und Jakubiak, J. und J.F. Rabek, "Photoinitiators for visible light polymerisation", Polimery (Warschau) (1999), 44, Seiten 447-461.

[0055] Zu den geeigneten radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren, die durch UV-Strahlung aktivierbar und im allgemeinen bei Temperaturen bis zu 185°C inaktiv sind, gehören die substituierten oder unsubstituierten mehrkernigen Chinone; dabei handelt es sich um Verbindungen mit zwei intracyclischen Kohlenstoffatomen in einem konjugierten carbocyclischen Ringsystem, z.B. 9,10-Anthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Chloranthrachinon, 2-Methylantrachinon, 2-Ethylantrachinon, 2-tert-Butylantrachinon, Octamethylantrachinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Phenanthrenchinon, 1,2-Benzanthrachinon, 2,3-Benzanthrachinon, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 2,3-Dichlornaphthochinon, 1,4-Dimethylantrachinon, 2,3-Dimethylantrachinon, 2-Phenylantrachinon, 2,3-Diphenylantrachinon, Natrium-Salz von Anthrachinon- α -sulfonsäure, 3-Chlor-2-methylantrachinon, Retenchinon, 7,8,9,10-Tetrahydronaphthacenchinon und 1,2,3,4-Tetrahydrobenz[a]anthracen-7,12-dion. Weitere Photoinitiatoren, die ebenfalls brauchbar sind, wenn auch manche bei so niedrigen Temperaturen wie 85°C thermisch aktiv sind, sind in US-Patent 2 760 663 beschrieben, und zu ihnen zählen vicinale Ketaldehydalkohole wie etwa Benzoin, Pivaloin, Acyloinether, z.B. Benzoinmethyl- und -ethylether, α -Kohlenwasserstoff-substituierte aromatische Acyloine, darunter α -Methylbenzoin, α -Allylbenzoin und α -Phenylbenzoin.

[0056] Als Photoinitiator verwendbar sind photoreduzierbare Farbstoffe und Reduktionsmittel wie etwa die in den US-Patenten 2 850 445, 2 875 047, 3 097 096, 3 074 974, 3 097 097, 3 145 104 und 3 579 339 offenbarten, sowie Farbstoffe aus der Klasse der Phenazine, Oxazine und Chinone; Michlers Keton, Benzophenon, 2,4,5-Triphenylimidazolyl-Dimere mit Wasserstoff-Donoren und deren Mischungen, wie beschrieben in den US-Patenten 3 427 161, 3 479 185, 3 549 367, 4 311 783, 4 622 286 und 3 784 557. Eine brauchbare Diskussion der farbstoffsensibilisierten Photopolymerisation findet sich in "Dye Sensitized Photopolymerization" von D.F. Eaton in Adv. in Photochemistry, Bd. 13, D.H. Volman, G.S. Hammond und K. Gollnick, Hrsg., Wiley-Interscience, New York, 1986, S. 427-487. In gleicher Weise sind auch die Cyclohexadienon-Verbindungen von US-Patent Nr. 4 341 860 als Initiatoren brauchbar. Zu den geeigneten Photoinitiatoren gehören CDM-HABI, d.h., 2-(o-Chlorphenyl)-4,5-bis(m-methoxyphenyl)-imidazol-Dimer; o-Cl-HABI, d.h., 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-biimidazol; und TCTM-HABI, d.h., 2,5-Bis(o-chlorphenyl)-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-1H-imidazol-Dimer, die jeweils typischerweise mit einem Wasserstoff-Donor verwendet werden, z.B. 2-Mercaptobenzoxazol.

[0057] Besonders bevorzugte UV-Photoinitiatoren sind IRGACURE® OXE-01 (1,2-Octandion-1-[4-(phenylthio)-phenyl]-2-(O-benzoyloxim) und IRGACURE® OXE-02 (1-[9-Ethyl-6-(2-methylbenzoyl)-9H-carbazol-3-yl]ethanon-O-acetyloxim von der der BASF AG, sowie OMNIRAD-MBF (Methylbenzoylformiat), OMNIRAD-TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid), OMNIRAD-TPO-L (Ethyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinat), OMNIRAD-1173 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon), OMNIRAD 1000 (Mischung aus 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon (80%) und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon (20%)), OMNIRAD 184 (1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon), OMNIRAD 819 (Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid), OMNIRAD 2022 (Mischung aus 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid und Ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinat) und OMNIRAD 440 (4,4'-Dimethyl-diphenyl-iodonium-hexafluorphosphat), die von IGM Resins erhältlich sind und bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

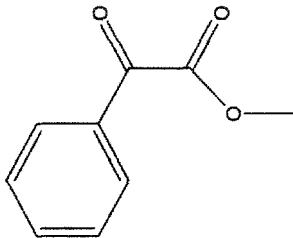
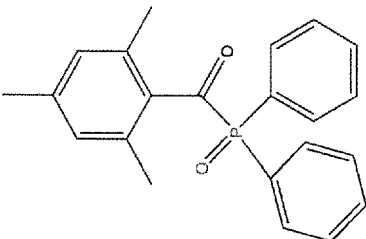
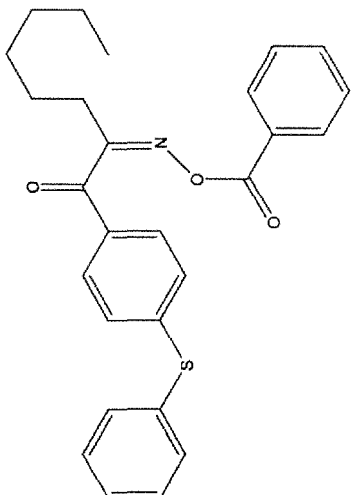
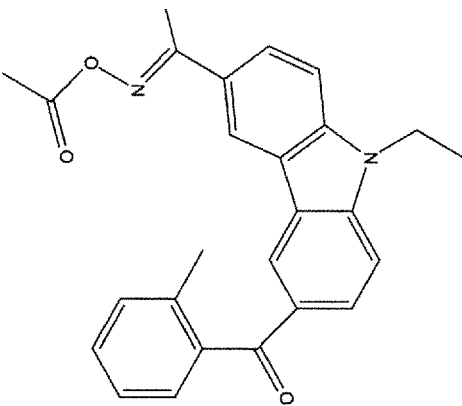
35

40

45

50

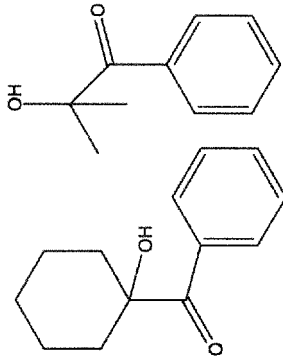
55

	<p>OMNIRAD MBF</p>		<p>OMNIRAD TPO</p>
	<p>IRCACURE® OXE-01</p>		<p>IRGACURE® OXE-02</p>

5

10

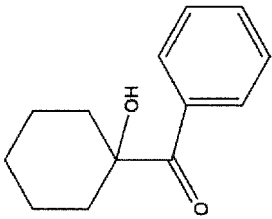
15



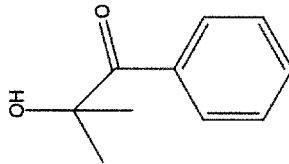
OMNIRAD 1000

20

25



OMNIRAD 184



OMNIRAD 1173

(fortgesetzt)

30

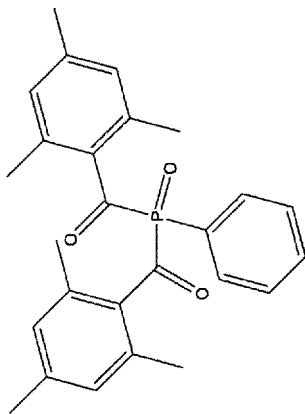
35

40

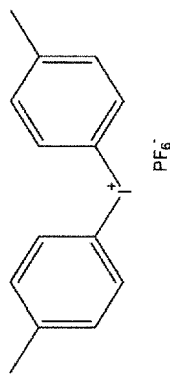
45

50

55



OMNIRAD 819



OMNIRAD 440

5

10

15

20

25

30

35

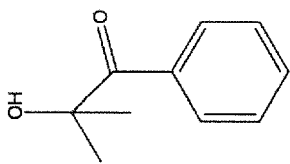
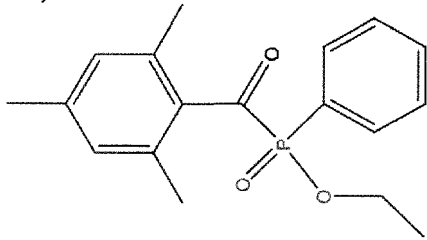
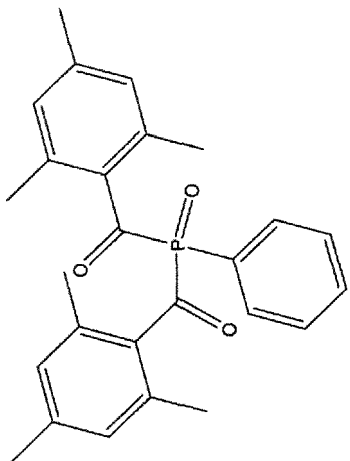
40

45

50

55

(fortgesetzt)



OMNIRAD 2022

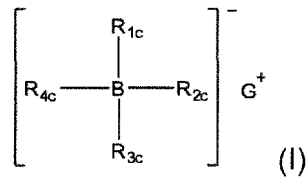
[0058] Die voranstehend genannten Photoinitiatoren können alleine oder in Kombination eingesetzt werden.

[0059] Vorzugsweise ist der Photoinitiator flüssig und/oder ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 1,2-Octandion-1-[4-(phenylthio)-phenyl]-2-(O-benzoyloxim), (1-[9-Ethyl-6-(2-methylbenzoyl)-9H-carbazol-3-yl]ethanon-O-acetyloxim, Methylbenzoylformiat, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid, Ethyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinat), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon, einer Mischung aus 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon (80%) und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon (20%), 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid, einer Mischung aus 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid und Ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinat), und 4,4'-Dimethyl-diphenyl-iodonium-hexafluorosphat.

[0060] Vorzugsweise enthält das Photoinitiatorsystem bzw. die Komponente b) der photopolymerisierbaren Zusammensetzung einen Co-Photoinitiator.

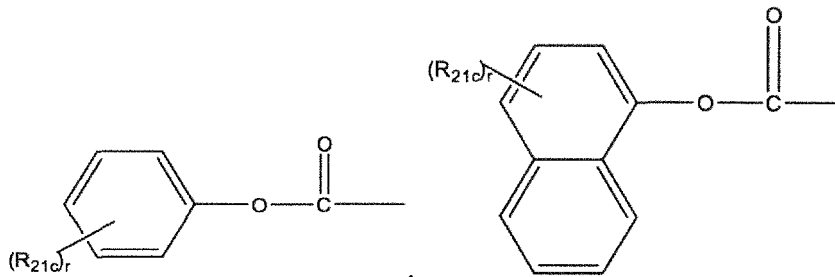
Co-Photoinitiator

[0061] Vorzugsweise umfasst der in dem erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete Co-Photoinitiator eine Verbindung der Formel (I)

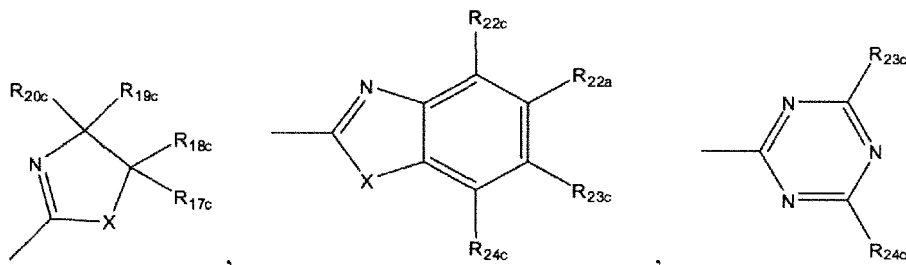


worin

R_{1c} C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Naphtyl-C₁-C₃-alkyl bedeutet, wobei die Reste C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Naphtyl-C₁-C₃-alkyl mit einer oder mehreren Gruppen O, S(O)_p oder NR_{5c} unterbrochen sein können oder wobei die Reste C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Naphtyl-C₁-C₃-alkyl unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR_{6c}, R_{7c}S(O)_p, R_{7c}S(O)₂O, NR_{8c}R_{9c}, SiR_{10c}R_{11c}R_{12c}, BR_{13c}R_{14c} oder R_{15c}R_{16c}P(O)_q, substituiert sind; R_{2c}, R_{3c} und R_{4c} unabhängig voneinander Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl oder Biphenyl unsubstituiert oder mit unsubstituiertem oder mit OR_{6c}, NR_{8c}R_{9c} oder Halogen substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, OR_{6c}, R_{7c}S(O)_p, R_{7c}S(O)₂O, R_{8c}R_{9c}NS(O)₂, NR_{8c}R_{9c}, NR_{3c}R_{3c}CO,



SiR_{10c}R_{11c}R_{12c}, BR_{13c}R_{14c}, Halogen, R_{15c}R_{16c}P(O)_q,



oder



substituiert sind;

10 R_{5c} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

15 R_{6c} und R_{7c} unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten;

20 R_{8c} , R_{9c} , R_{10c} , R_{11c} , R_{12c} , R_{13c} , R_{14c} , R_{15c} und R_{16c} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten, oder R_{8c} und R_{9c} zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind einen 6-gliedrigen aliphatischen Ring bilden, der ausserdem als weiteres Heteroatom Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann;

25 R_{17c} , R_{18c} , R_{19c} und R_{20c} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -Alkyl unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiert sind; p für eine Zahl von 0 bis 2 steht;

r für eine Zahl von 0 bis 5 steht;

30

R_{21c} für Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl steht;

35 R_{22c} , R_{22a} , R_{23c} und R_{24c} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{12} -Alkoxy, OH oder Halogen substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{12} -Alkoxy, OH oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten;

q 0 oder 1 darstellt; und

G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann.

40

[0062] Vorzugsweise ist der Co-Photoinitiator in der erfindungsgemäßen photopolymerisierenden Zusammensetzung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tetrabutylammonium Tetrahexylborat, Tetrabutylammonium Triphenylhexylborat, Tetrabutylammonium Tris-(3-fluorphenyl)-hexylborat und Tetrabutylammonium Tris-(3-Chlor-4-methylphenyl)-hexylborat oder Mischungen daraus.

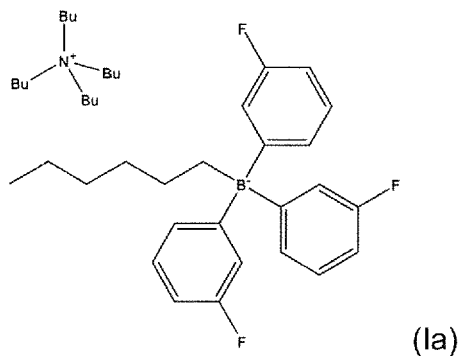
45 **[0063]** Ganz besonders bevorzugt ist ein Co-Photoinitiator mit der Strukturformel Ia, die unter der Bezeichnung "CGI 7460" von Ciba Specialty Chemicals Inc. entwickelt wurde und nun unter dem Namen SEC LCA 1460 bei der BASF AG erhältlich ist, wird wie folgt dargestellt:

50

55

5

10



15

Beispiele

[0064] Für die Bleichversuche wurden folgende Farbstoffe verwendet.

Farbstoffe

20

[0065]

25

30

35

40

45

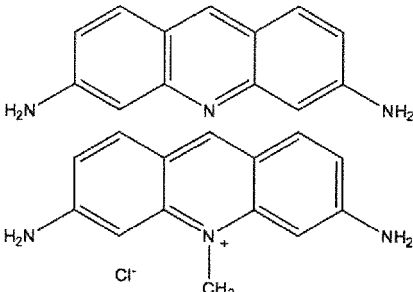
50

55

Farbstoff	CAS	Molekül
Safranin-O	477-73-6	
Diethylsafranin	4569-86-3	
Rhodamin-B	81-88-9	
Methylenblau	61-73-4	

EP 4 043 963 B1

(fortgesetzt)

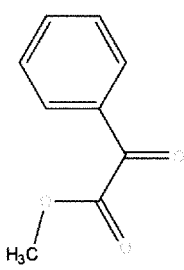
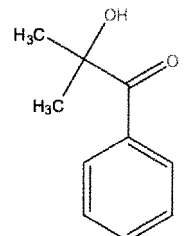
Farbstoff	CAS	Molekül
Acriflavine	8048-52-0	

UV-Initiatoren

[0066] Für die Bleichversuche wurden diese UV-Initiatoren miteinander verglichen.

Flüssige UV-Initiatoren

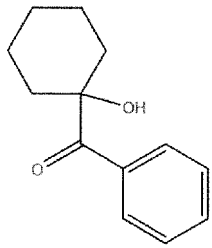
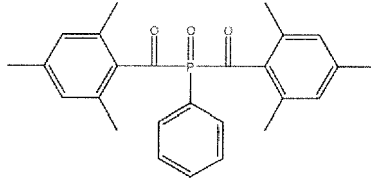
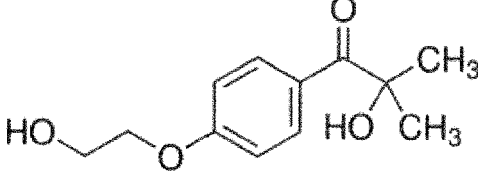
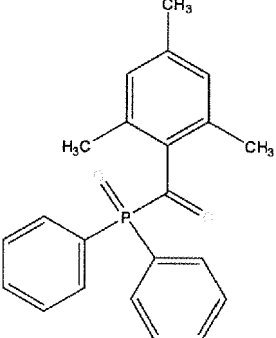
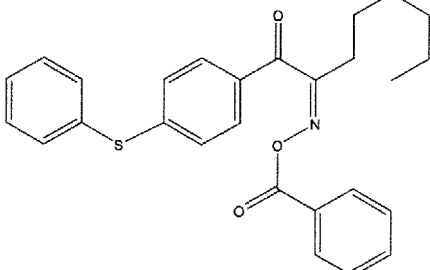
[0067]

Markenname	CAS	Molekül
Omnirad MBF (IGM)	15206-55-0	
Omnirad 1173 (IGM)	7473-98-5	

Pulverförmige UV-Initiatoren

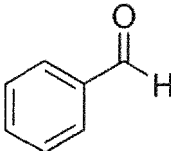
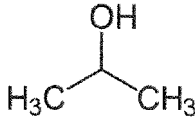
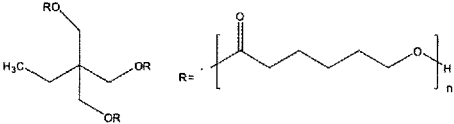
[0068]

EP 4 043 963 B1

Markenname	CAS	Molekül
Omnirad 184 (IGM)	947-19-3	
Omnirad 819 (IGM)	162881-26-7	
Omnirad 659 (IGM)	106797-53-9	
Omnirad TPO (IGM)	75980-60-8	
OXE-01 (BASF)	253585-83-0	

Lösungsmittel

[0069] In den Bleichversuchen wurden noch folgende Lösungsmittel für die Farbstoffe und den pulverförmigen UV-Photoinitiatoren verwendet. Als Lösungsmittel, welches kein Einfluss auf das Ausbleichen hat, wurde ein niedermolekulares Polycaprolactone (PCL-triol) verwendet.

Bezeichnung	CAS	Molekül
Benzaldehyd	100-52-7	
2-Propanol	7473-98-5	
Polycaprolactone triol, (PCL-triol), $M_n \sim 300$	37625-56-2	

Bleichversuche

[0070] Um die Eignung der Photoinitiatoren und Lösungsmittel für ein verbessertes Ausbleichen der Farbstoffe zu testen, wurden damit gesättigte Farbstofflösungen angesetzt. Dazu wurden jeweils ein bis zwei Löffelspatelspitzen (ca. 0,1 bis 0,2g) vom Farbstoff in kleinen 1,5ml Küvetten gegeben. Die pulverförmigen UV-Photoinitiatoren wurden ebenfalls mit zwei bis vier Löffelspatelspitzen (ca. 0,2 bis 0,4g) hinzugeben und das Ganze mit Polycaprolactone triol (PCL-triol) aufgefüllt. Für die Mischungen mit den flüssigen UV-Photoinitiatoren und Lösungsmitteln genügte es die Küvetten damit komplett aufzufüllen. Als Referenz wurden die reinen PCL-triol Farbstoffmischungen genommen, da in diesen Lösungen kein verbessertes Ausbleichen zu beobachten ist.

[0071] Diese Mischungen wurden gut durchgemischt und ein bis zwei Stunden in einem 120°C warmen Ofen aufbewahrt. Danach kamen die Proben in eine Zentrifuge, damit sich die ungelösten Bestandteile auf den Boden absetzen. Mit einer Pipette wurden kleine Mengen von der oberen Flüssigkeit genommen und als Tropfen auf ein Objektglaträger gegeben. Rechts und links neben diesen Tropfen wurde zum Vergleich noch ein Tropfen von der Referenzlösung gegeben. Das Ganze wurde mit einer zweiten Objektglasplatte abgedeckt.

[0072] Diese Proben konnten nun gemessen und gebleicht werden. Für das Bleichen wurden die Proben 30s lang unter einer UV-Brücke mit einer Lichtbogenlänge von 70 mm und einer Leistung von 120 W/cm gelegt. Vor und nach dem Bleichen wurde die Proben visuell begutachtet und die spektralen Absorptionskurven mit einem Spektrometer gemessen.

[0073] Alle Versuche zeigten, dass die Farbstoffe am Besten in der Omnirad 1173 und der Benzaldehyd-Mischung ausbleichen. Die Zugabe von 2-Propanol bei den anderen UV-Photoinitiatormischungen konnte deren Wirkung auf das Ausbleichen teilweise verbessern.

Photopolymerisierbare Zusammensetzungen

[0074] Als Beispiel für den erfindungsgemäßen Effekt wurden zwei photopolymerisierbare Zusammensetzungen mit den Safranin-O Farbstoff erstellt. Dazu wurden zunächst zwei Farbstoffkonzentrate und eine monomerhaltige Mischung angemischt.

Tabelle 1

Farbstoffkonzentrate FK1			
Menge[g]	Menge[%]	Bezeichnung	CAS
14,7	73,5%	PCL-triol, $M_n \sim 300$	37625-56-2
5,0	25,0%	OXE-01	253585-83-0
0,3	1,5%	Safranin-O	477-73-6
20,00	100,00%		

EP 4 043 963 B1

Tabelle 2

Farbstoffkonzentrat FK2			
Menge[g]	Menge[%]	Bezeichnung	CAS
9,85	49,25%	PCL-triol, $M_n \sim 300$	37625-56-2
9,85	49,25%	Omnirad 1173	7473-98-5
0,30	1,5%	Safranin-O	477-73-6
20	100,00%		

Tabelle 3

Monomerhaltige Mischung MM1			
Menge[g]	Menge[%]	Bezeichnung	CAS
287,5	57,16%	SR 349	64401-02-1
212,5	42,25%	Ebecryl 230	
3	0,60%	SEC LCA 1460	
503,00	100,00%		

[0075] Für die holographischen Belichtungen wurden zwei photopolymerisierbaren Zusammensetzungen aus der oben aufgeführten monomerhaltigen Mischung und den beiden Farbstoffkonzentraten erstellt. Als Vergleichsbeispiel wurde die Mischung mit den Farbstoffkonzentrat FK1 verwendet.

Tabelle 4

Photopolymerisierbare Zusammensetzung A			
Menge[g]	Menge[%]	Komponente	Name
5	97,09%	MM1	Monomerhaltige Mischung
0,15	2,91%	FK1	Farbstoffkonzentrat
5,15	100,00%		

Tabelle 5

Photopolymerisierbare Zusammensetzung B			
Menge[g]	Menge[%]	Komponente	Name
5	97,09%	MM1	Monomerhaltige Mischung
0,15	2,91%	FK2	Farbstoffkonzentrat
5,15	100,00%		

Zubereitung

[0076] Zuerst werden die Farbkonzentrate und die monomerhaltige Mischung erstellt. Die jeweiligen Komponenten

werden nacheinander in ein Becherglas mit einem Rührmagneten gegeben. Das Becherglas steht dazu auf einer Waage, so dass die flüssigen Stoffe in der richtigen Menge hinzugegeben werden können. Danach wird alles auf einen beheizbaren Magnetrührer auf 120°C erwärmt und verrührt. Die pulverförmigen Stoffe werden mit Hilfe von Wägeschälchen dosiert und unter Rühren der Mischung zugegeben. Die Mischung wird etwa 1h lang bei 120°C gerührt, bevor die Lösung gefiltert und in einer Flasche abgefüllt wird. Aus den Farbstoffkonzentraten und der monomerhaltigen Mischung entstehen durch Vermischen (beispielsweise durch Schütteln mit einem Speedmixer oder Verrühren mit einem Rührstäbchen) die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen.

Belichtungen

[0077]

Tabelle 6

Laserbelichtungen				
Material	Peak[nm]	BWG[%]	Dicke[pm]	Transparenz[%]
A	536	86 %	90	60
B	536	92 %	77	75

[0078] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen A und B wurden mit einem Laser mit der Wellenlänge von 532 nm in einem Temperaturbereich von 20°C bis 21°C belichtet. Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen wurden in einem Ofen bei 80°C aufbewahrt und kurz nach dem Auftragen belichtet. Nach der Laserbelichtung und der schnellen UV-Härtung mit einem UV-Blitz wurde mit einem Spektrometer die spektralen Absorptionskurven gemessen. Danach wurde noch einmal 30s lang unter der UV-Brücke nachgehärtet und gebleicht. Die unterschiedliche Bleichung der beiden Proben kann deutlich visuell und durch eine erneute Messung der spektralen Absorption festgestellt werden. Anhand der spektralen Absorptionskurve wurde auch der Beugungswirkungsgrad (BWG) bestimmt. Die zusätzliche Messung der Transparenz erfolgte mit einem Hazemeter. Die Schichtdicke wurde mit einer digitalen Mikrometer-Bügelmeßschraube gemessen.

Belichtungsaufbau

[0079] Der Laserstrahl mit einer gemessenen Leistung von 4,0 W wurde mit einem Polygonscanner horizontal aufgeweitet und durch eine Zylinderlinse so gebündelt, dass er eine Belichtungsbreite von 23cm abdeckte. Figur 1 zeigt den schematischen Belichtungsaufbau.

[0080] Bezugszeichen in Figur 1:

- 1 Laser 532nm
- 2 Spiegel
- 3 Polygonscanner
- 4 Zylinderlinse
- 5 Scanstrahl
- 6 Scannerspiegel

[0081] Die jeweiligen Proben wurden mit Hilfe eines verschiebbaren Spiegels mit dieser Linie abgescannt und belichtet. Die Verfahrensgeschwindigkeit wurde auf 9mm/ s eingestellt. Der Laserstrahl fiel mit einem Winkel von 22° zum Lot auf die Probenoberfläche.

[0082] Die Figur 2 zeigt den Strahlengang.

[0083] Bezugszeichen in Figur 2:

- 1 Scanstrahl 532nm

- 2 Scannerspiegel
- 3 Belichtungsrichtung
- 5 4 Belichtungswinkel, 22°
- 5 Substrat, Glas oder Folie
- 6 Photopolymer (photopolymerisierbare Zusammensetzung)
- 10 7 Master, Spiegelblech

[0084] Damit ein Reflexionshologramm entsteht wurde das Probenmaterial auf ein Spiegelblech aufgetragen, welches das Laserlicht zurückreflektiert. Durch die Interferenz des auftreffenden mit dem reflektierten Strahl entsteht parallel zur Oberfläche des Spiegels ein Linienmuster aus hellen und dunklen Stellen. Dieses Interferenzmuster wird von der photopolymerisierbaren Zusammensetzung in Form einer Brechungsindexmodulation aufgezeichnet und es entsteht ein sogenanntes Lippmann-Bragg-Hologramm.

[0085] Bei der Laserbelichtung befindet sich die Photopolymerschicht zwischen den Spiegelblech und einem transparenten Trägermaterial, z.B. eine PET-Folie oder Glas. Für die Beispiele wurden Objektglaträger verwendet. Mit dem Glas wird ein auf dem Spiegelblech aufgetragener Tropfen abgedeckt. Die Schichtdicke ergibt sich durch die Tropfenmenge und der Tropfenausdehnung. Die Größe der kreisförmigen Ausdehnung kann durch den Anpressdruck, der Temperatur und der Verlaufszeit gesteuert werden. Auch Abstandshalter (Spacer) können genutzt werden um eine bestimmte Schichtdicke zu erreichen. Nach der Laserbelichtung wird die photopolymerisierbare Zusammensetzung noch mit UV-Licht gehärtet. Für den ersten Härtungsschritt wurde ein UV-Blitz mit der Stärke von 3000 WS verwendet. Dies reicht aus um danach das Hologramm mit den Träger vom Blech zu entfernen. Damit die Haftung zum Glas gewährleistet ist, sollte dies mit einem Primer vorbehandelt werden.

[0086] Für die endgültige Härtung und Bleichung der Probe wurde eine UV-Brücke mit einer Lichtbogenlänge von 70 mm und einer Leistung von 120 W/cm verwendet. Das Leuchtmittel war eine Quecksilberdampfbirne. Die Belichtungs- bzw. Bleichzeit betrug 30 Sekunden.

Messaufbau

[0087] Gemessen wurden die Proben mit einem Spektrometer (CAS 140 B von der Fa. Instrument Systems) in Durchlicht. Und zwar bei senkrechter Beleuchtung. Da das Hologramm nur die Wellenlänge reflektiert, welche die Bragg-Bedingung erfüllt, ist in der Spektralkurve an dieser Stelle ein deutlicher Absorptionspeak zu sehen.

[0088] Aus dem Peakwert T_{Peak} und einem in der Nähe befindlichen Referenzwert T_{Ref} auf der oberen Grundlinie berechnet sich der Beugungswirkungsgrad (BWG) η wie folgt:

$$\eta = (T_{Ref} - T_{Peak})/T_{Ref}$$

[0089] Figur 3 zeigt die Messkurve mit den entsprechenden Meßpunkten der Probe B.

[0090] Die Tabellenwerte der Belichtungen (Tab. 6) zeigen, dass beide Proben einen hohen Beugungswirkungsgrad von über 80% erreichen, die Belichtungsprobe B aber wesentlich transparenter ist. Die Figur 4 zeigt die spektralen Absorptionskurven der beiden photopolymerisierten Zusammensetzungen A und B vor und nach dem 30s langen Bleichen unter der UV-Brücke.

[0091] Die Transparenz-Werte wurden mit einem Hazemeter (haze-gard i von der Fa. BYK) unter der Verwendung einer 4mm Aperturblende nach dem ASTM D 1003 Standardverfahren gemessen.

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, die durch UV/VIS-Bestrahlung härtbar ist, umfassend:

- a) 80 bis 99,8 Gew-% einer radikalisch härtbaren monomerhaltigen Mischung,
 - b) 0,1 bis 10 Gew-% eines Photoiniatorsystems, und
 - c) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Bleichmittels,
- wobei die Gesamtmenge von a), b) und c) 100 Gew.-% ergibt und wobei das Bleichmittel unter aktinischer

EP 4 043 963 B1

Bestrahlung wirksam ist, wobei das Photoinitatorsystem einen Farbstoff und einen Cointiator enthält, und wobei die Komponente c) Photoinitiatoren enthält und wobei die verwendeten Photoinitiatoren in der Komponente c) unter der Einwirkung von aktinischer Strahlung Benzoyl- und Alkoholradikale erzeugen.

- 5 **2.** Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Cointiator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tetrabutylammonium Tetrahexylborat, Tetrabutylammonium Triphenylhexylborat, Tetrabutylammonium Tris-(3-fluorphenyl)-hexylborat und Tetrabutylammonium Tris-(3-Chlor-4-methylphenyl)-hexylborat oder Mischungen daraus.
- 10 **3.** Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Farbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Acriflavinen, Diaminoacridinen, Rhodamin B, Safranin-O, Diethylsafranin und Methylenblau.
- 4.** Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei bleichende Substanzen durch die Einwirkung von aktinischer Strahlung aus der Komponente c) entstehen.
- 15 **5.** Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die photopolymerisierbare Zusammensetzung eine Brechungsindexmodulation mit einer Amplitude bzw. einem Δn von mindestens 0,005 ausbilden kann.
- 20 **6.** Element, enthaltend eine Komponente, die erhältlich ist durch die Einwirkung von (aktinischer) UV/VIS-Strahlung auf die photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 7.** Element nach Anspruch 6, umfassend ein Hologramm, das erhältlich ist durch die Einwirkung einer räumlich oder interferometrisch modulierten Strahlung auf die photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 25 **8.** Verwendung des Elements nach einem der Ansprüche 6 und 7, als Folie, Linse, Gitter, Prisma, Spiegel, Strahlteiler, Diffusor, Oberflächenrelief, optischen Schalter oder Sensor.
- 30 **9.** Verwendung des Elements nach einem der Ansprüche 6 und 7 für ein Head-up-Display, eine Datenbrille, ein Lichtleitsystem, ein Spektrometer, ein Detektionssystem, ein Sicherheitselement oder ein Label.
- 10.** Verfahren zur Herstellung eines Elements nach einem der Ansprüche 6 und 7 bei dem durch UV-Licht das Element nachgeblichen wird.
- 35 **11.** Verfahren bei dem die Komponente c) der photopolymerisierenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Lösungsmittel oder als Bestandteil eines Lösungsmittels für den Farbstoff verwendet wird.
- 12.** Verfahren zur Bildung eines lichtbeständigen Hologramms in einer photopolymerisierbaren Schicht auf einer Substratoberfläche oder einer Kopiervorlage, umfassend die Einwirkung einer eine holographische Information tragenden, modulierten Strahlung auf eine Schicht einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 verwendet wird.
- 40

45 **Claims**

1. A photopolymerisable composition curable by UV/VIS irradiation comprising:
- 50 (a) from 80 to 99.8% by weight of a radically curable monomer-containing mixture,
 b) from 0.1 to 10% by weight of a photoinitiator system, and
 c) from 0.1 to 10% by weight of a bleaching agent,
 wherein the total amount of a), b) and c) is 100% by weight, and wherein the bleaching agent is effective under actinic irradiation,
 wherein the photoinitiator system contains a dye and a co-initiator, and
55 wherein component c) contains photoinitiators and wherein the photoinitiators used in component c) generate benzoyl and alcohol radicals under the action of actinic radiation.
2. The photopolymerisable composition according to claim 1,

wherein the co-initiator is selected from the group consisting of tetrabutylammonium tetrahexylborate, tetrabutylammonium triphenylhexylborate, tetrabutylammonium tris-(3-fluorophenyl)-hexylborate and tetrabutylammonium tris-(3-chloro-4-methylphenyl)-hexylborate or mixtures thereof.

- 5 3. The photopolymerisable composition according to claim 1 or 2, wherein the dye is selected from the group consisting of acriflavins, diaminoacridins, rhodamine B, safranin-O, diethylsafranin and methylene blue.
- 10 4. The photopolymerisable composition according to any one of claims 1 to 3, wherein bleaching substances are formed by the action of actinic radiation from component c).
- 15 5. The photopolymerisable composition of any one of claims 1 to 4, wherein the photopolymerisable composition is capable of forming a refractive index modulation having an amplitude or Δn of at least 0.005.
- 20 6. An element comprising a component obtainable by the action of (actinic) UV/VIS radiation on the photopolymerisable composition according to any one of claims 1 to 5.
- 25 7. The element of claim 6, comprising a hologram obtainable by exposing the photopolymerisable composition of any one of claims 1 to 5 to spatially or interferometrically modulated radiation.
- 30 8. Use of the element according to any one of claims 6 and 7, as a film, lens, grating, prism, mirror, beam splitter, diffuser, surface relief, optical switch or sensor.
- 35 9. Use of the element according to any one of claims 6 and 7 for a head-up display, data glasses, light guidance system, spectrometer, detection system, security element or label.
- 40 10. A method of manufacturing an element according to any one of claims 6 and 7, wherein UV light is used to post-bleach the element.
- 45 11. A process in which component c) of the photopolymerising composition according to any one of claims 1 to 5 is used as a solvent or as a constituent of a solvent for the dye.
- 50 12. A method of forming a light stable hologram in a photopolymerisable layer on a substrate surface or a copy master, comprising exposing a layer of a photopolymerisable composition according to any one of claims 1 to 5 to modulated radiation carrying holographic information.

Revendications

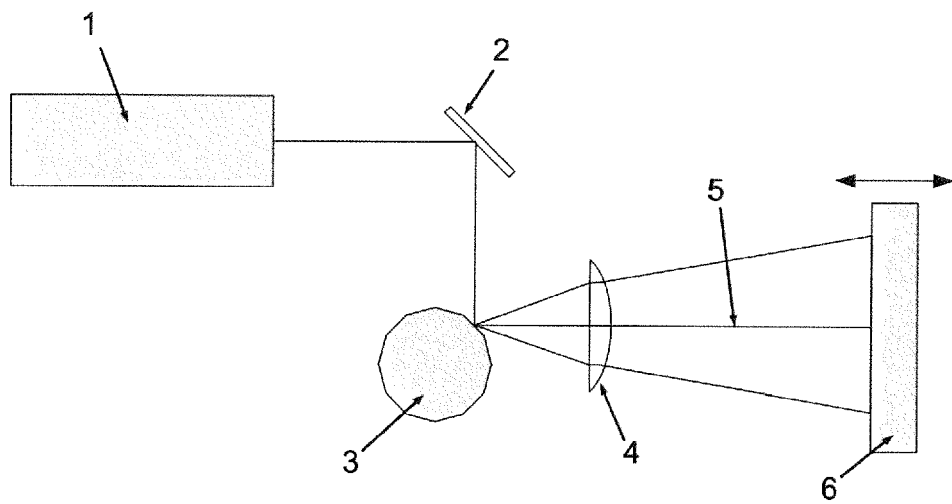
- 40 1. Composition photopolymérisable pouvant être durcie par rayonnement UV-visible, comprenant :
- 45 a) 80 à 99,8 % en poids d'un mélange contenant des monomères et pouvant être durci par voie radicalaire,
b) 0,1 à 10 % en poids d'un système photoamorceur, et
c) 0,1 à 10 % en poids d'un agent de blanchiment,
dans laquelle la quantité totale de a), b) et c) est égale à 100 % en poids et dans laquelle l'agent de blanchiment est efficace sous l'effet d'un rayonnement actinique,
50 dans laquelle le système photoamorceur contient un colorant et un coamorceur, et
dans laquelle le composant c) contient des photoamorceurs et dans laquelle les photoamorceurs utilisés dans le composant c) produisent des radicaux de benzoyle et d'alcool sous l'action d'un rayonnement actinique.
- 55 2. Composition photopolymérisable selon la revendication 1, dans laquelle le coamorceur est choisi dans le groupe constitué de tétrahexylborate de tétrabutylammonium, triphénylhexylborate de tétrabutylammonium, tris-(3-fluorophényl)-hexylborate de tétrabutylammonium et tris-(3-chloro-4-méthylphényl)-hexylborate de tétrabutylammonium ou de mélanges de ceux-ci.
- 60 3. Composition photopolymérisable selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le colorant est choisi dans le groupe constitué d'acriflavines, diaminoacridines, rhodamine B, safranine-O, diéthylsafranine et bleu de méthylène.
- 65 4. Composition photopolymérisable selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle des substances de blanchiment

EP 4 043 963 B1

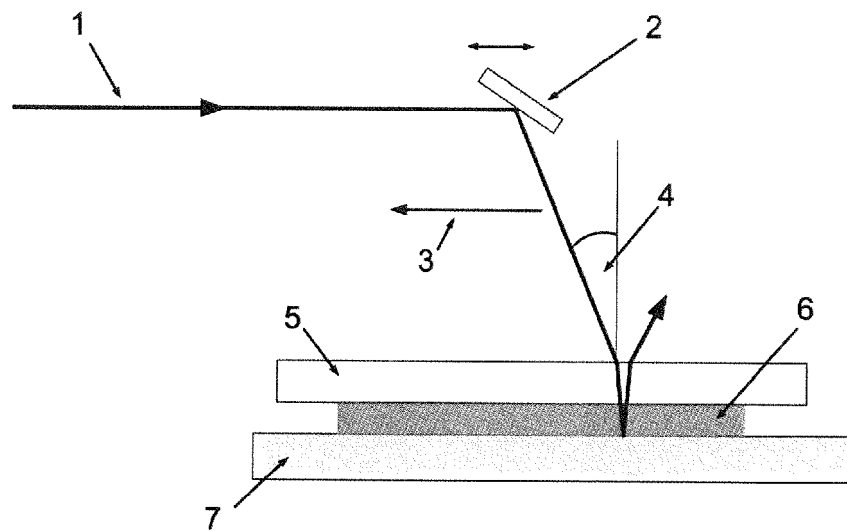
sont produites à partir du composant c) par l'action d'un rayonnement actinique.

- 5
- 6
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
5. Composition photopolymérisable selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle la composition photopolymérisable peut former une modulation d'indice de réfraction comportant une amplitude ou un Δn d'au moins 0,005.
 6. Élément contenant un composant qui peut être obtenu par l'action d'un rayonnement UV-visible (actinique) sur la composition photopolymérisable selon l'une des revendications 1 à 5.
 7. Élément selon la revendication 6, comprenant un hologramme qui peut être obtenu par l'action d'un rayonnement modulé de manière spatiale ou par interférométrie sur la composition photopolymérisable selon l'une des revendications 1 à 5.
 8. Utilisation de l'élément selon l'une des revendications 6 et 7, sous la forme d'une feuille, lentille, grille, prisme, miroir, séparateur de faisceau, diffuseur, relief de surface, commutateur ou capteur optique.
 9. Utilisation de l'élément selon l'une des revendications 6 et 7 pour un affichage tête haute, des lunettes numériques, un système de guidage de lumière, un spectromètre, un système de détection, un élément de sécurité ou une étiquette.
 10. Procédé de production d'un élément selon l'une des revendications 6 et 7, dans lequel l'élément est post-blanchi par de la lumière UV.
 11. Procédé dans lequel le composant c) de la composition photopolymérisante selon l'une des revendications 1 à 5 est utilisé comme solvant ou comme constituant d'un solvant pour le colorant.
 12. Procédé de formation d'un hologramme résistant à la lumière dans une couche photopolymérisable sur une surface de substrat ou un modèle de copie, comprenant l'action d'un rayonnement modulé portant des informations holographiques sur une couche d'une composition photopolymérisable selon l'une des revendications 1 à 5 est utilisée.

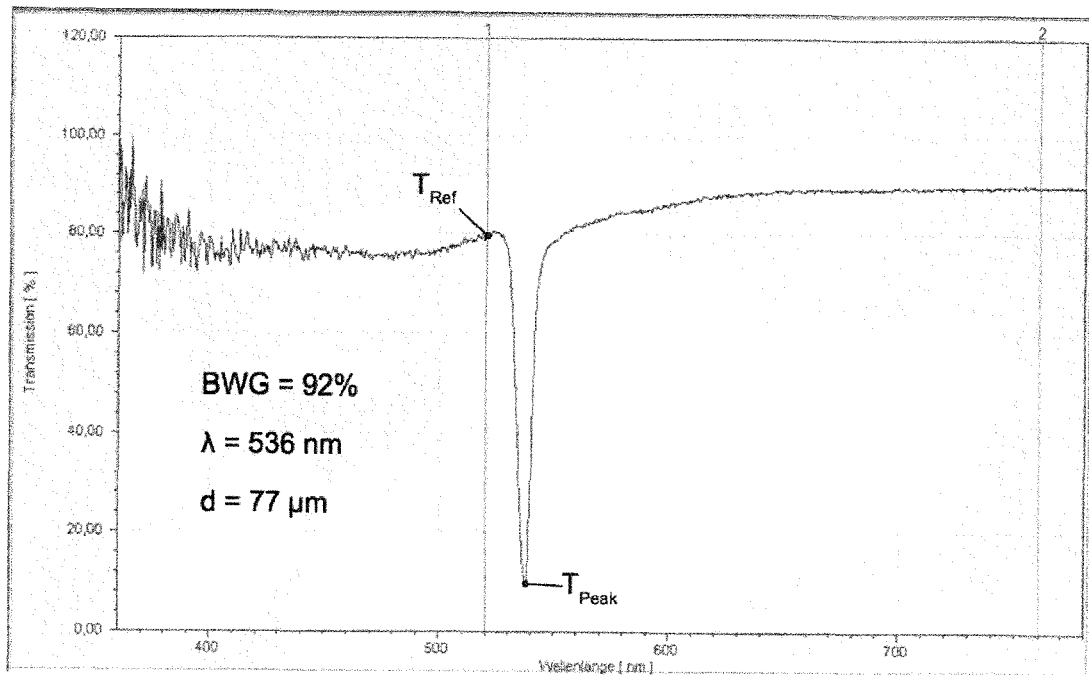
Figur 1:



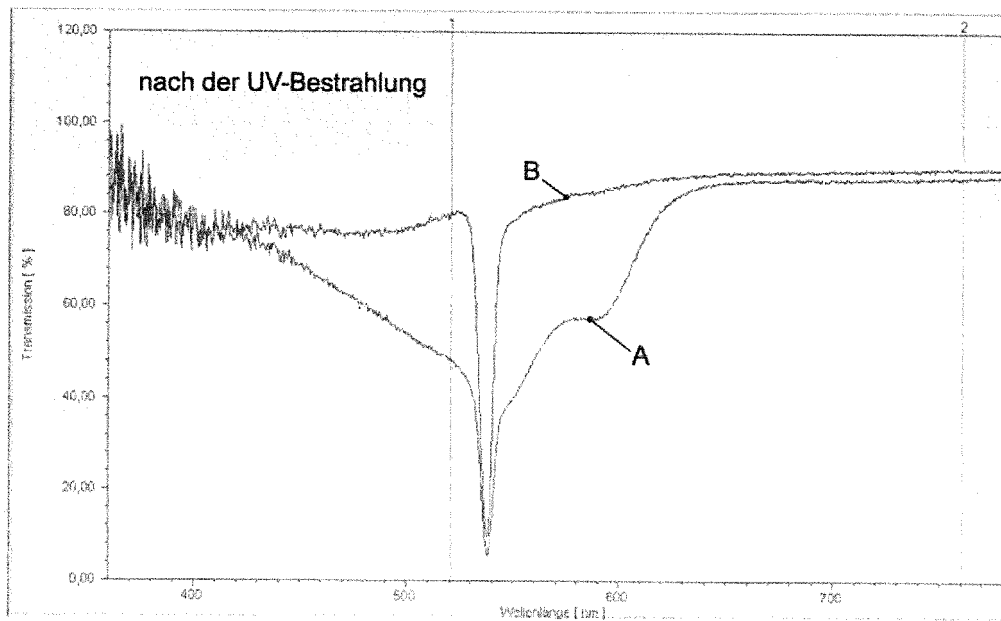
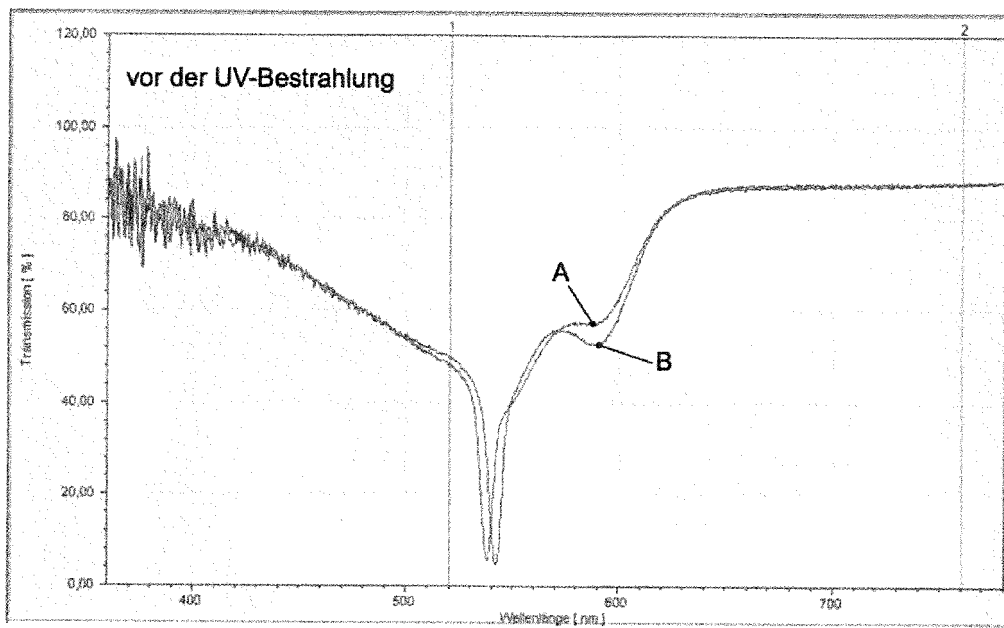
Figur 2:



Figur 3:



Figur 4:



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 69032682 T2, von DuPont [0003] [0026]
- WO 2010091795 A1, von Bayer [0003]
- EP 1779196 B1, von Xetos [0003] [0027]
- WO 2008125229 A1 [0026]
- WO 2012062655 A2 [0026] [0036]
- US 3554753 A [0036]
- US 3563750 A [0036]
- US 3563751 A [0036]
- US 3647467 A [0036]
- US 3652275 A [0036]
- US 4162162 A [0036]
- US 4268667 A [0036]
- US 4454218 A [0036]
- US 4535052 A [0036]
- US 4565769 A [0036]
- US 2760663 A [0055]
- US 2850445 A [0056]
- US 2875047 A [0056]
- US 3097096 A [0056]
- US 3074974 A [0056]
- US 3097097 A [0056]
- US 3145104 A [0056]
- US 3579339 A [0056]
- US 3427161 A [0056]
- US 3479185 A [0056]
- US 3549367 A [0056]
- US 4311783 A [0056]
- US 4622286 A [0056]
- US 3784557 A [0056]
- US 4341860 A [0056]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **VON NECKERS et al.** *J. Polym. Sci., Part A, Poly. Chem*, 1995, vol. 33, 1691-1703 [0049]
- **TIMPE, H.J. ; S. NEUENFELD.** Dyes in photoinitiator systems. *Kontakte*, 1990, 28-35 [0054]
- **JAKUBIAK, J. ; J.F. RABEK.** Photoinitiators for visible light polymerisation. *Polimery (Warschau)*, 1999, vol. 44, 447-461 [0054]
- Dye Sensitized Photopolymerization. **D.F: EATON.** *Adv. in Photochemistry*. Wiley-Interscience, 1986, vol. 13, 427-487 [0056]